

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-293335
 (43)Date of publication of application : 23.10.2001

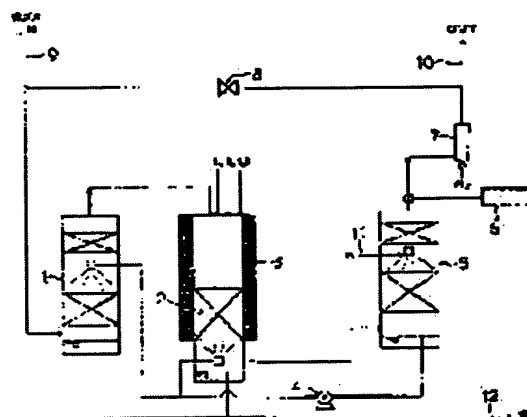
(51)Int.Cl. B01D 53/86
 B01D 53/68
 B01D 53/77
 B01J 21/04
 H01L 21/205
 H01L 21/3065

(21)Application number : 2000-110668 (71)Applicant : EBARA CORP
 (22)Date of filing : 12.04.2000 (72)Inventor : MORI YOICHI

(54) METHOD FOR TREATING WASTE GAS CONTAINING FLUORIDE**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method and device for treating waste gas wherein perfluoride (PFC) can be treated efficiently for a long period of time, and further, in addition to PFC, oxidizing gas such as F₂, Cl₂, Br₂ and acidic gas such as HF, HCl, HBr, SiF₄, SiCl₄, SiBr₄, COF₂ or CO can be efficiently treated.

SOLUTION: In the method for treating waste gas, waste gas containing fluoride is treated by the use of catalyst after solids have been separated from the waste gas. As the catalyst, a γ -alumina having a crystal structure such that diffraction beams having an intensity of 100 or more at five diffraction angles 2θ ; measured by an X-ray diffraction instrument, that is, at $33^\circ \pm 1^\circ$, $37^\circ \pm 1^\circ$, $40^\circ \pm 1^\circ$, $46^\circ \pm 1^\circ$, $67^\circ \pm 1^\circ$ are generated is used. Further, auxiliary decomposition gas of one or more of H₂, O₂ and H₂O is preferably added to the waste gas.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-293335

(P2001-293335A)

(43) 公開日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 D 53/86		B 0 1 J 21/04	Z A B A 4 D 0 0 2
53/68		H 0 1 L 21/205	4 D 0 4 8
53/77		B 0 1 D 53/36	G 4 G 0 6 9
B 0 1 J 21/04	Z A B	53/34	1 3 4 D 5 F 0 0 4
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/302	F 5 F 0 4 5

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-110668 (P2000-110668)

(22) 出願日 平成12年 4 月12日 (2000. 4. 12)

(71) 出願人 000000239

株式会社荏原製作所

東京都大田区羽田旭町11番 1 号

(72) 発明者 森 洋一

東京都大田区羽田旭町11番 1 号 株式会社

荏原製作所内

(74) 代理人 100089705

弁理士 社本 一夫 (外 4 名)

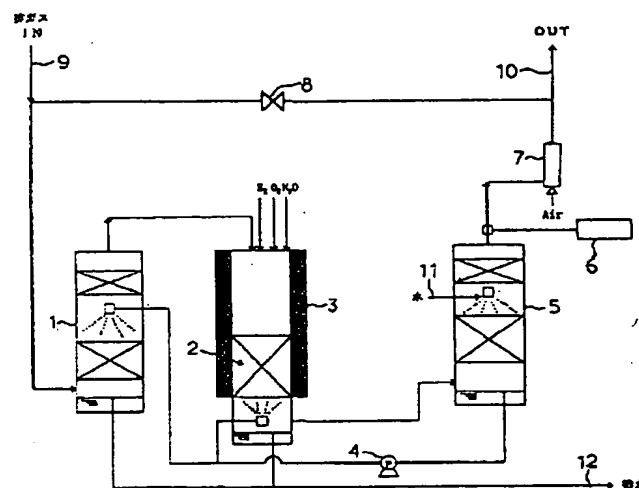
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素含有化合物を含む排ガスの処理方法

(57) 【要約】

【課題】 パーフッ素化合物 (PFC) を効率よく、しかも長時間にわたって処理することが可能である排ガスの処理方法及び処理装置を提供する。更には PFC に加えて、 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 等の酸化性ガス、HF、 HCl 、 HBr 、 SiF_4 、 $SiCl_4$ 、 $SiBr_4$ 、 COF_2 等の酸性ガスや CO をも効率よく処理することができる排ガスの処理方法及び処理装置を提供する。

【解決手段】 本発明に係る排ガスの処理方法は、フッ素含有化合物を含む排ガスを、前記排ガス中の固形物を分離した後に触媒を用いて処理する方法であって、前記触媒として、X 線回折装置で測定した回折角 2θ のうち、 $33^\circ \pm 1^\circ$ 、 $37^\circ \pm 1^\circ$ 、 $40^\circ \pm 1^\circ$ 、 $46^\circ \pm 1^\circ$ 、 $67^\circ \pm 1^\circ$ の 5 つの角度で強度 100 以上の回折線が出現する結晶構造を有する γ -アルミナを用いることを特徴とする。更に、本発明の好ましい態様に係る排ガスの処理方法は、更に排ガスに H_2 、 O_2 及び H_2O のいずれか 1 種以上の分解補助ガスを添加することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素含有化合物を含む排ガスを、前記排ガス中の固形物を分離した後に触媒を用いて処理する方法であって、前記触媒として、X線回折装置で測定した回折角 2θ のうち、 $33^\circ \pm 1^\circ$ 、 $37^\circ \pm 1^\circ$ 、 $40^\circ \pm 1^\circ$ 、 $46^\circ \pm 1^\circ$ 、 $67^\circ \pm 1^\circ$ の5つの角度で強度100以上の回折線が出現する結晶構造を有する γ -アルミナを用いることを特徴とするフッ素含有化合物を含む排ガスの処理方法。

【請求項2】 前記 γ -アルミナを600～900℃に加熱し、更に、 H_2 、 O_2 及び H_2O のいずれか1種以上の分解補助ガスを添加する請求項1記載のフッ素含有化合物を含む排ガスの処理方法。

【請求項3】 処理された排ガスから酸性ガスを除去する工程を更に含む請求項1又は2に記載のフッ素含有化合物を含む排ガスの処理方法。

【請求項4】 フッ素含有化合物を含む排ガスから固形物を分離する固形物分離装置と、前記固形物分離装置からの排ガスを触媒によって処理するための触媒処理装置とを有する処理装置であって、前記触媒処理装置に触媒としてX線回折装置で測定した回折角 2θ のうち、 $33^\circ \pm 1^\circ$ 、 $37^\circ \pm 1^\circ$ 、 $40^\circ \pm 1^\circ$ 、 $46^\circ \pm 1^\circ$ 、 $67^\circ \pm 1^\circ$ の5つの角度で強度100以上の回折線が出現する結晶構造を有する γ -アルミナが充填されていることを特徴とする、フッ素含有化合物を含む排ガスの処理装置。

【請求項5】 前記固形物分離装置からの排ガスに分解補助ガスとして H_2 、 O_2 及び H_2O のいずれか1種以上を添加する添加手段を更に有する請求項4に記載のフッ素含有化合物を含む排ガスの処理装置。

【請求項6】 前記触媒処理装置中の γ -アルミナを600～900℃に加熱する加熱手段を有する請求項4又は5に記載のフッ素含有化合物を含む排ガスの処理装置。

【請求項7】 触媒処理装置からの排ガスから酸性ガスを除去する酸性ガス除去装置を更に有する請求項4～6のいずれかに記載のフッ素含有化合物を含む排ガスの処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フッ素含有化合物を含む排ガスの処理方法に関し、特に半導体工業で、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 CF_4 、 CHF_3 、 SF_6 、 NF_3 等のパーフッ素化合物により半導体製造装置の内面等をドライクリーニングする工程や各種成膜をエッチングする工程等で排出されるパーフッ素化合物を効率よく、しかも長時間にわたって処理することが可能である排ガスの処理方法及び処理装置に関する。更に好ましい態様においては、本発明は、上記に加えて、 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 等の酸化性ガス、 HF 、 HCl 、 HBr 、 SiF_4 、 $SiCl_4$ 、 $SiBr_4$ 、 COF_2 等の酸性ガスや CO を効率よく処理することができる排ガスの処理方法及び処理装置に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体工業においては、半導体製造工程の中で多種類の有害ガスが使用され、環境への汚染が懸念される。エッチング工程やCVD工程等からの排ガス中に含まれるパーフッ素化合物(PFC)は、地球温暖化ガスとしてその除去システムの確立が急務とされている。

【0003】従来からPFCの除去方法として、破壊技術や回収技術が提案されており、特に破壊技術のうち触媒加熱分解方式が種々提案されている。例えば、従来法としては、アルミナに種々の金属を含有させてなるアルミナ系触媒を用いた排ガスの処理方法；金属としてのNa量が0.1重量%以下であるアルミナを用いる排ガスの処理方法；アルミナの存在下で分子状酸素と排ガスとを接触させる排ガスの処理方法；水蒸気の存在下でAlを含む触媒を用いて200～800℃の温度でフッ素含有化合物を含む排ガスを処理する方法；各種金属触媒を用いて、分子状酸素と水との存在下に、フッ素含有化合物を含む排ガスを処理する方法；などが提案されている。

【0004】

【発明の解決しようとする課題】しかし、これらの従来の提案では、未だ含フッ素化合物の分解率が低く、十分な処理性能が得られなかったり、アルミナ触媒の寿命が短く、一旦設定した処理系で、長時間に亘って連続して処理することができないなどという問題があった。

【0005】そこで、本発明の目的は、従来技術が有する前記問題点を解決し、PFCの分解率が高く、長時間有効にPFCを分解除去することができるフッ素含有化合物を含む排ガスの処理方法及び処理装置を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために、本発明者は鋭意研究を重ねた結果、種々の結晶構造を有するアルミナのうち、特定の結晶構造を有するものを用いることで前記目的を達成しうることを見出した。即ち、本発明は、フッ素含有化合物を含む排ガスを触媒を用いて処理する方法であって、該触媒として、X線回折装置で測定した回折角 2θ のうち、 $33^\circ \pm 1^\circ$ 、 $37^\circ \pm 1^\circ$ 、 $40^\circ \pm 1^\circ$ 、 $46^\circ \pm 1^\circ$ 、 $67^\circ \pm 1^\circ$ の5つの角度で強度100以上の回折線が出現する結晶構造を有する γ -アルミナを用いることを特徴とする排ガスの処理方法に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を更に詳細に説明する。

【0008】まず、本発明において用いられる前記の結

晶構造を有するγ-アルミナについて説明する。

【0009】元来、活性アルミナとは、水和物（3水和物： $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 、1水和物： $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ）とα-アルミナ（構造が緻密）の中間体とをいい、 Al_2O_3 で表される。

【0010】活性アルミナは、7種類（カップ、シート、デルタ、ガンマ、イータ、カイ、ロー）の準安定アルミナに分類される。これらのアルミナは、ふつうアルミナ水和物の加熱処理によって得られ、 Al_2O_3 1モルあたり0～0.5モルの水を含んでいるが、その含量は熱処理温度によって変わる。

【0011】γ-アルミナは、こうした活性アルミナの1種類であり、特定の結晶構造（X線回折ピークのパターン）を有するアルミナが、不安定で活性が高いとされている。そして、水和物の種類や製造方法の違いにより活性の異なる種々のγ-アルミナができる。本発明者は、このような種々の結晶構造を有するγ-アルミナについて、結晶構造の違いによるフッ素含有化合物の分解性能について検討した結果、X線回折装置で測定した回折角 2θ のうち、 $33^\circ \pm 1^\circ$ 、 $37^\circ \pm 1^\circ$ 、 $40^\circ \pm 1^\circ$ 、 $46^\circ \pm 1^\circ$ 、 $67^\circ \pm 1^\circ$ の5つの角度で、それぞれ強度100以上の回折線が出現する結晶構造を有するγ-アルミナ（以下、「本γ-アルミナ」という場合にはこの結晶構造を有するγ-アルミナを指す）が、特に優れた分解性能を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】このような結晶構造を有するγ-アルミナは、例えば、アルミナゾルを、球状アルミナヒドロゲル（ $Al(OH)_3 \cdot nH_2O$ ）として焼成することにより得ることができる。

【0013】また、本γ-アルミナにおける Na_2O の含有量は、γ-アルミナ全体量中で0.02wt%以下であるのが、フッ素含有化合物の分解性能の点で好ましい。

【0014】本発明で使用するγ-アルミナは、前述の結晶構造を持つものであればその形状は特に限定されないが、球状であるのが取り扱い上好ましい。また、本発明で使用するγ-アルミナの粒度は、通ガス時に通気抵抗が上昇しない範囲であれば、接触面積を大きくするために細かいほうがよく、特に0.8mm～2.6mmが好ましい。

【0015】このようなγ-アルミナ的具体例としては、水澤化学製の商品名「ネオビードGB-08」等の市販品を挙げることができる。

【0016】本発明に係る排ガスの処理方法を実施するには、フッ素含有化合物を含む排ガスを前記のような結晶構造を有する本γ-アルミナを触媒として用いて処理することにより行うことができる。そして、好ましくは、本γ-アルミナを600～900℃、さらに好ましくは650～750℃に加熱する。

【0017】本発明により処理することのできるフッ素含有化合物としては、 CHF_3 等のフッ化炭化水素や、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 、 NF_3 等のパーフルオロ化合物（PFC）等が挙げられる。

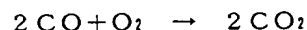
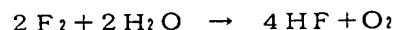
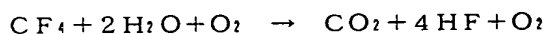
【0018】前記フッ素含有化合物を含有する排ガスとしては、半導体工業で半導体製造装置の内面等をドライクリーニングする工程や各種製膜をエッチングする工程で排出される排ガスを挙げることができる。

【0019】また、本発明の好ましい態様においては、PFCを効率よく分解できるのに加えて、酸化性ガス、酸性ガスやCOをも処理することのできる方法が提供される。

【0020】半導体製造工程から排出される排ガス中には、PFCばかりでなく、他に F_2 、 Cl_2 、 Br_2 等の酸化性ガス、HF、 SiF_4 、 COF_2 、HCl、HBr、 $SiCl_4$ 、 $SiBr_4$ 等の酸性ガスやCOが含まれる。 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 等の酸化性ガスは、湿式処理しようとした場合、水だけでは完全に処理することができず、アルカリ剤や還元剤を使用する必要があり、管理や装置が複雑になる上にコストがかかる等の問題点があった。また、COは、PFCの分解時に副生成物として発生するため、これを分解除去する必要がある。

【0021】本発明の好ましい態様においては、処理すべき排ガスに、 H_2 、 O_2 、 H_2O のいずれか1種以上の分解補助ガスを添加して前記処理を行う。このような分解補助ガスを用いることにより、本γ-アルミナの触媒としての寿命を更に格段に延長させることができ、より長時間効率よく前記排ガスの処理を行うことができる。また、PFCの分解工程で副生成物として発生するCOをも効率的に分解することができる。

【0022】前記分解補助ガスを添加した場合には、PFC等のフッ素含有化合物や、酸化性ガス、COは、次の反応式に従い、酸性ガスと CO_2 とに分解される。



すなわち、 CF_4 は、 H_2 と O_2 又は H_2O との反応により、 CO_2 とHFとに分解され、 F_2 等の酸化性ガスは H_2 又は H_2O との反応によりHF等の酸性ガスに分解され、COは CO_2 に酸化される。

【0023】ここで、 H_2 、 O_2 、 H_2O の添加量は、PFCについては、PFC中のF原子がHFになるのに必要なモル数以上の H_2 及び／又は H_2O 、C原子が CO_2 になるのに必要なモル数（最小値）以上の O_2 とするのが好ましい。更には、 H_2 及び／又は H_2O についてはPFC 1モルに対して6倍～20倍とし、 O_2 については上述の最小値に1モル加えたモル数以上とするのが好ましい。また、酸化性ガスについては、酸化性ガス中のハ

ロゲン原子 (X) が酸性ガス (HX) になるのに必要なモル数以上の H_2 とするのが好ましい。

【0024】本発明の処理方法を実施するための装置の1実施形態としては、排ガス中の固形物を分離するための固形物分離装置と、前記の結晶構造を有する本 γ -アルミナが充填されてなる触媒処理装置と、酸性ガス処理装置とが、配管を介して連結されている装置を挙げることができる。

【0025】ここで、固形物分離装置及び酸性ガス処理装置としては、通常公知のものを特に制限なく用いることができる。例えば、固形物分離装置及び酸性ガス処理装置として、水スクラバー (水スプレー塔) 等を用いることができる。

【0026】また、前記触媒処理装置は、本発明に係る γ -アルミナ触媒を加熱するための加熱装置を有していることが好ましい。具体例としては、触媒処理装置の外周面がヒーターで覆われた円筒状の充填カラムからなり、前記充填カラムの上面が排ガス注入管に連結されており、下面が処理後の排ガス排出管に連結されている構造のものを挙げることができ、前記充填カラム中に前記 γ -アルミナを充填して用いることができる。

【0027】本発明の好ましい態様に係る排ガスの処理方法を実施するには、例えば以下のようにして行うことができる。

【0028】まず、排ガスを前段の固形物分離装置に通し、ここで、固形物を除去する。また、前記ヒーターにより充填カラム中の本発明に係る γ -アルミナを600～900℃の温度に加熱し、その後、固形物の除去された排ガスを、前記分解補助ガスと共に、 γ -アルミナを充填した触媒処理装置に通し、 γ -アルミナの触媒作用により、PFC等のフッ素含有化合物を酸性ガスと CO_2 とに分解し、更に、酸化性ガス及びCOの分解も同時に行う。このように、前記分解補助ガスと前記排ガスとは、混合された混合ガスとして触媒が充填されて形成された触媒層に注入されるのが好ましい。

【0029】触媒処理装置からの排ガス中には、酸性ガス (HX) と CO_2 のみが存在し、水スプレー塔等の酸性ガス処理装置で酸性ガスを除去して、排ガスの処理を終了することができる。

【0030】図1に本発明の好ましい態様に係る排ガス処理装置のフロー概略図を示す。図1において、1は固形物分離装置 (水スプレー塔)、2は本発明に係る特定の結晶構造を有する γ -アルミナ充填層、3は触媒処理装置、4は洗浄水循環ポンプ、5は酸性ガス処理装置 (水スプレー塔)、6はFT-IR分析装置、7は空気エジェクター、8はバイパスバルブである。

【0031】PFC、酸化性ガス、酸性ガス、COを含んだ排ガス9は、先ずスプレー塔である固形物分離装置1に通ガスされ、ここで固形物やSi化合物が除去される。次に、本 γ -アルミナ2を充填した触媒処理装置3

に通ガスされ、 H_2 、 O_2 、 H_2O を導入して、PFC、酸化性ガス、COが酸性ガスと CO_2 に分解される。更に、後段のスプレー塔である酸性ガス処理装置5で酸性ガスが除去され、処理ガス10として排出される。また、これらの処理装置内の圧力を調整するために、空気エジェクター7を設け、処理ガスの管理のためにFT-IR分析装置6を汲み込んだ装置とすることが好ましい。スプレー塔に用いる水は、酸性ガス処理装置5のスプレー塔に水11を導入して用い、この使用済の水を洗浄水循環ポンプ4により、固形物分離装置1のスプレーに用いた後、排水として排出する。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0033】実施例1

回折角 2θ のうち $33^\circ \pm 1^\circ$ 、 $37^\circ \pm 1^\circ$ 、 $40^\circ \pm 1^\circ$ 、 $46^\circ \pm 1^\circ$ 、 $67^\circ \pm 1^\circ$ の5つの角度で強度100以上の回折線が出現する結晶構造を持つ γ -アルミナとして水澤化学製の市販品 (商品名「ネオビードGB-08」、 Na_2O 含有量0.01wt%以下) を用い、またその粒径は0.8mmとした。ネオビードGB-08の結晶構造は、理学電機社製X線回折分析計RINT-2000を用い、X線源としてCuK α 線を用いて測定を行い確認した。充填カラムとして内径25mmの石英製カラムを用い、これに層高100mmとなるように、前記 γ -アルミナを充填した。この充填カラムをセラミック電気管状炉に装着し、触媒層を800℃に加熱した。

【0034】ここに、 N_2 ガスで CF_4 を希釈してなる疑似排ガスに、分解補助ガスとして H_2 及び O_2 を、 H_2 は、 CF_4 のF原子量に対してH原子量が等原子量以上となる量で、また、 O_2 は、導入する H_2 量の等モル以上になるように混合し、得られた混合ガスを流量408sccmで、流入濃度はそれぞれ混合ガス中 CF_4 1wt%、 H_2 3.0wt%、 O_2 5.7wt%となるように、前記充填カラム中に注入した。処理性能をみるため、カラムの出口から排出される処理済みのガスを適宜分析し、 CF_4 の除去率が98%以下に下がった時点で通ガスを停止し、それまでの通ガス量から CF_4 の処理量を求めた。 CF_4 の分析は、質量検出器付ガスクロマトグラフ装置によった。

【0035】その結果、通ガスを開始して920min後に除去率が98%に下がり、この時点での CF_4 の通ガス量から処理量を求めると77リットル/リットルとなった。この間のCOの排出濃度は、常時許容濃度 (25ppm) 以下であった。

【0036】実施例2

実施例1と同じ装置を用い、 γ -アルミナの充填量は実施例1と同じにして、以下のように処理を行った。

【0037】温度を700℃にし、総ガス流量は408

sccmで、分解補助ガスを H_2O と O_2 とし、 H_2O を流量比で CF_4 の1.4倍に相当する量の0.041ml/min注入し、 O_2 は CF_4 のC原子が CO_2 になるのに必要なモル数以上の量注入した。得られた混合ガスにおける流入濃度は、それぞれ CF_4 0.88%、 O_2 3.0%とした。

【0038】そして、実施例1と同様にして処理性能を見た結果、通ガス74hrまでは除去率99%以上の処理が可能で、通ガス94hr後において CF_4 の除去率が98%に低下し、このときの処理量は413リットル/リットルであった。また、この間COは常時許容濃度以下に処理されていた。実施例1と実施例2とを比較することにより、同じ γ -アルミナを用いた場合でも、分解補助ガスとして $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ を用いると（実施例2）、 H_2/O_2 を用いた場合よりも優れた分解性能を示すことが分かった。

【0039】比較例1

回折角 2θ のうち、 $37^\circ \pm 1^\circ$ 、 $46^\circ \pm 1^\circ$ 、 $67^\circ \pm 1^\circ$ の3つの角度で強度100以上の回折線が出現する結晶構造を持つ比較品としての γ -アルミナとして水澤化学製の市販品（商品名「ネオビードGB-26」、 Na_2O 含有量0.02wt%）を触媒に用い、また粒径は粉碎して0.8mmにふるい分けた。ネオビードGB-26の結晶構造は、理学電機社製X線回折分析計RINT-2000を用い、X線源として $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて測定を行い確認した。

【0040】実施例1と同じ試験装置で、 γ -アルミナの充填量は実施例1と同じにして、以下のように処理を行った。温度は700℃にし、総ガス流量は408sccmで、分解補助ガスを、 H_2O と O_2 とし、 H_2O を流量比で CF_4 の2.0倍に相当する量の0.056ml/min注入し、 O_2 は CF_4 のC原子が CO_2 になるのに必要なモル数以上の量注入した。得られた混合ガスにおける流入濃度は、それぞれ CF_4 0.86%、 O_2 3.1%とした。

【0041】そして、実施例1と同様にして処理性能を見た結果、通ガス33hrまでは除去率99%以上の処理が可能で、通ガス50hr後において CF_4 の除去率が98%に低下し、このときの処理量は214リットル/リットルであった。この間COは常時許容濃度以下に処理されていた。

【0042】比較例2

回折角 2θ のうち、 $37^\circ \pm 1^\circ$ 、 $46^\circ \pm 1^\circ$ 、 $67^\circ \pm 1^\circ$ の3つの角度で強度100以上の回折線が出現する結晶構造を持つ比較品としての γ -アルミナとして水澤化学製の市販品（商品名「ネオビードGB-45」、 Na_2O 含有量0.01wt%以下）を触媒に用い、また粒径は粉碎して0.8mmにふるい分けた。ネオビードGB-45の結晶構造は、理学電機社製X線回折分析計RINT-2000を用い、X線源として Cu

$\text{K}\alpha$ 線を用いて測定を行い確認した。

【0043】実施例1と同じ試験装置で、前記の比較品としての γ -アルミナの充填量は実施例1と同じにして、以下のように処理を行った。温度は700℃にし、総ガス流量は408sccmで、分解補助ガスを、 H_2O と O_2 とし、 H_2O を流量比で CF_4 の2.0倍に相当する量の0.057ml/min注入し、 O_2 は CF_4 のC原子が CO_2 になるのに必要なモル数以上の量注入した。得られた混合ガスにおける流入濃度は、それぞれ CF_4 0.87%、 O_2 3.1%とした。

【0044】そして、実施例1と同様にして処理性能を見た結果、通ガス27hrまでは除去率99%以上の処理が可能で、通ガス41hr後において CF_4 の除去率が98%に低下し、このときの処理量は177リットル/リットルであった。この間COは常時許容濃度以下に処理されていた。

【0045】比較例3

回折角 2θ のうち、 $37^\circ \pm 1^\circ$ 、 $46^\circ \pm 1^\circ$ 、 $67^\circ \pm 1^\circ$ の3つの角度で強度100以上の回折線が出現する結晶構造を持つ比較品としての γ -アルミナとして水澤化学製の市販品（商品名「ネオビードRN」、 Na_2O 含有量0.48wt%）を触媒として用い、また粒径は粉碎して0.8mmにふるい分けた。ネオビードRNの結晶構造は、理学電機社製X線回折分析計RINT-2000を用い、X線源として $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて測定を行い確認した。

【0046】実施例1と同じ試験装置で、前記の比較品としての γ -アルミナの充填量は実施例1と同じにして、以下のように処理を行った。

【0047】すなわち、温度は700℃にし、総ガス流量は408sccmで、分解補助ガスを、 H_2O と O_2 とし、 H_2O を流量比で CF_4 の2.0倍に相当する量の0.055ml/min注入し、 O_2 は CF_4 のC原子が CO_2 になるのに必要なモル数以上の量注入した。得られた混合ガスにおける流入濃度は、それぞれ CF_4 0.84%、 O_2 3.1%とした。

【0048】そして、実施例1と同様にして処理性能を見た結果、通ガス2hrで、 CF_4 が出口で2950ppm検出され、除去率は63%に低下していた。

【0049】同じ分解補助ガス（ $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ ）を用いた実施例2と比較例1～3とを比較すると、本発明に係る特定の結晶構造を有する γ -アルミナ触媒が従来の γ -アルミナと比較して極めて優れた分解性能を示すことが分かる。

【0050】

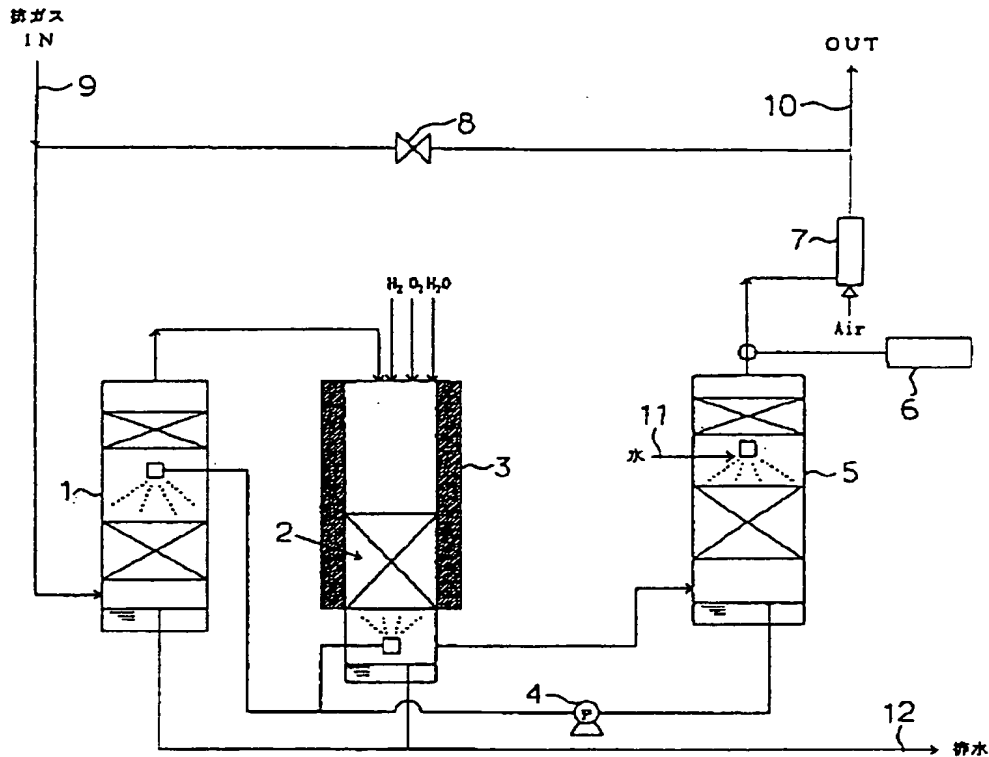
【発明の効果】本発明によれば、半導体製造工程から排出される有害且つ地球温暖化を促進させるPFC等のフッ素化合物を含む排ガスを高い分解率で分解処理することが可能であり、しかも長い時間良好な分解処理性能で処理を行うことができる。更に、本発明の好ましい態様

によれば、PFCを分解できるだけでなく、 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 等の酸化性ガス、HF、HCl、HBr、 SiF_4 、 $SiCl_4$ 、 $SiBr_4$ 、 COF_2 等の酸性ガスやCOを効率よく処理することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一態様に係る排ガス処理装置のフロー概略図である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターマコード (参考)

H01L 21/3065

Fターム (参考) 4D002 AA18 AA19 AA22 AA23 AA24
AA26 AC10 BA02 CA01 DA35
EA05 HA01
4D048 AA11 AB03 AC01 AC06 AC10
BA03X BA41X BB01 CC38
CC53 CD05 DA03 DA06 DA20
4G069 AA02 BA01A BA01B CA02
CA10 CA19 DA06 EA01X
EB18Y EC22X
5F004 AA16 BC02 DA00 DA02 DA04
DA13 DA17 DA18 DA20
5F045 BB08 BB20 EF20 EG05 EG08
GB11